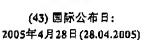
(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织 图 标 局





PCT

(10) 国际公布号: WO 2005/038122 A1

(51) 国际分类号1:

D06M 11/83, A01N 59/16

(21) 国际申请号:

PCT/CN2004/001050

(22) 国际申请日:

2004年9月16日(16.09.2004)

(25) 申请语官:

中文

(26) 公布语音:

中文

(30) 优先权:

200310100308.5 2003年10月9日(09.10.2003) CN

- (71) 申谐人(对除美尉以外的所有指定园): 深圳市精华源 兴生物医药科技有限公司(TSINGHUA YUANXING BIO-PHARM SCIENCE & TECHNOLOGY CO.. LTD.) [CN/CN]: 中国广东省深圳市南山区高新技术 产业园 北区郑山路, Guangdang 518057 (CN)。
- (72) 发明人;及
 (75) 发明人;及
 (75) 发明人/申请人(仅对美国): 张健祥(ZHANG, Jinneun)
 [CN/CN]; 郑荣字(ZHENG, Rongyu) [CN/CN]; 海华德
 (JIANG, Hunde) [CN/CN]; 陆络林(SUI, Pelita)
 [CN/CN]; 孙勇(SUN, Yong) [CN/CN]; 壬武安
 (WANG, Wu'an) [CN/CN]; 卢创举(LU, Chuangju)
 [CN/CN]; 郑春迩(ZHENG, Chunilan) [CN/CN]; 中國
 广策省深圳市南山区西新技术产业园北区邱山

 W. Guandong 518057 (CN). 路. Guangdong 518057 (CN).
- (74) 代理人: 北京纪初知识产权代理有限公司(JEEKAI & PARTNERS); 中国北京市研城区重联门西大街中129 号, Beijing 100031 (CN),

- (81) 猪烂国(除负有指明, 买求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, A2, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW
- (84) 指定因(除另有按明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO(BW, CH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI(BF, BJ, CF, CC, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:

- 包括国际检索报告
- 在修改权利要求的期限届湖之前进行,在收到该修改后 **重新公布。

所引用双字母代码和武它缩写符号,请参考刊登在部期 PCT公报期刊起始的"代码及缩写符号简要说明"。

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING TEXTILE CONTAINING SILVER

- (54) 发明名称: 含银纺织品的制备方法
- (57) Abstract: The present invention relates to the use of solution of HaAg2O6, particularly, to a simple process for preparing textilecontaining silver having antibacterial proporties. The Process of the present invention includes following steps: 1) preparing the solution containing H4Ag3O6; 2) impregnating, leaching, spraying or coating the textile using obtained solution of H4Ag3O6; then 3) drying the wer textile. The method of the present invention greatly reduced the process of production, thus enlarged productivity and saved cost of production.

(57) 抗葵

本发明涉及 H₄Ag₂O₆的溶液的用途,具体地说,涉及一种具有抗 菌性能的含银的纺织品的简化的制备方法。本发明的方法包括以下步 骤:1)制备得到含 H₄Ag₂Oα的溶液:2)用所得到的 H₄Ag₂Oα溶液没 潢、淋洗、喷射或涂敷纺织品;然后 3) 干燥该湿纺织品。用本发明的 方法极大地简化了生产工艺,从而扩大了生产能力,节省了生产成本。

A

WO 2005/038122

含银纺织品的制备方法

发明领域

本发明涉及 H₄Ag₂O₆ 溶液的用途,具体地说,涉及其在生产含银 抗菌纺织品中的应用。本发明还涉及一种含银抗菌纺织品的简化的制 造方法。

背景技术

具有抗菌性能的含银纺织品在现有技术中是一种公知的产品。在本领域中,有多种制备含银纺织品的方法,但绝大多数是利用还原剂将硝酸银还原成单质银,然后再利用氧化剂将还原的单质银,或进一步氧化成氧化银。例如,蒋建华的中国专利 CN1034090C 公开了一种长效广谱抗菌织物的制造方法,该方法包括将硝酸银溶于氮水中,再加入葡萄糖还原,然后利用高温至织物出现褐黑色和黄褐色表面。朱红军等的国际申请 WO03/14627 公开了一种防集聚纳米银抗菌纺织品及其制备方法,该方法是将硝酸银溶于氨水中得到[Ag(NH₃)₂]⁺,再用还原剂将[Ag(NH₃)₂]⁺还原成单质银固定在织物上,然后用氧化剂进一步将含银织物氧化以得到含银抗菌织物。

刘祥文的中国专利申请 CN1395828A 公开了一种纳米银抗菌微粒 实地快速组装方法,其是将硝酸银直接喷洒或涂刷于织物表面,经还 原剂或光照处理得到抗菌含银织物。

美国专利 US6436420B1 公开了一种制备含银织物的方法,该方法 是将织物浸渍在含有溶解的硝酸银的水溶液中,浸渍一段时间后,取出该织物,并将其浸渍于热的含氢氟化钠和过硫酸钠的水溶液中,再将溶液加热到 95-100℃,由此得到所需的含银织物。该方法是通过两次浸渍,第一次浸渍是使一价银离子浸入织物的纤维之间或沉积中纤维上,第二次浸渍是通过将一价银离子氧化成过氧化银(Ag₄O₄),以使织物含有过氧化银而具有抗菌性。

已转让给本申请人的中国专利申请 CN1214867A 公开了一种含银 30 杀菌剂的制备方法,该方法包括以下步骤:1) 取银的氧化物,加入蒸

馏水; 2) 搅拌 15-60 分钟后,逐滴加入浓酸,以使 pH 值为 2-3.5; 3) 澄滑至少 2 小时,倒出澄淌液; 4)向沉淀物中加入过氧化氢,则得到含 H₄Ag₂O₆的杀菌剂。该方法的特点是以银的氧化物,例如氧化银或过氧化银为原料,而不是通常所使用的硝酸银,这样就避免了将银离子还原成单质银的步骤。

发明内容

本发明正是基于中国专利申请 CN1214867A 所得的杀菌剂的用途。本发明利用含 H₄Ag₂O₆ 的杀菌剂制备含银的抗菌织物,大大简化了工艺流程,从而节约了生产成本。因此,本发明的一个目的是提供含H₄Ag₂O₆的杀菌剂的应用,更具体地说,本发明的目的是提供一种简化的生产含银抗菌纺织品的方法。本发明方法避免了高温氧化带来的一系列的弊病,大大节省了能源,因此,使生产成本降低。

因此,本发明提供了一种含银纺织品的制备方法,该方法包括以下 15 步骤:

- 1) 制备得到含 H₄Ag₂O₆的溶液;
- 2) 用所得到的 H₄Ag₂O₆ 溶液浸渍、淋洗、喷射或涂敷纺织品: 然后
 - 3)干燥该湿纺织品。

20

具体实施方式

一方面,本发明涉及高价银离子溶液的应用。本发明的高价银离子溶液是 H₄Ag₂O₆ 溶液,其中,银离子是正四价氧化态。该溶液的一种制备方法已公开在中国专利申请 CN1214867A 上。其是以银的氧化物,例如氧化银或过氧化银作为原料,在酸性介质中加入过氧化氢而得到的,所得溶液中银离子的总含量为 1-5000ppm。此外,高价银离子溶液还可以通过将氧化银溶解于过硫酸盐中而得到,所得溶液中银离子的总含量为 1-500ppm,此方法公开在中国专利申请 CN1149389A 中。由以上两种方法得到的高价银离子溶液都可以用于本发明中。

本发明涉及使用高价银溶液制备含银抗菌纺织品。本发明方法包括 以下步骤:

- 1) 制备得到含 H₄Ag₂O₆的溶液;
- 2) 用所得到的 H₄Ag₂O₆ 溶液浸渍、淋洗、喷射或涂敷纺织品; 和
- 3) 干燥该湿纺织品。

在本发明方法中,可以使用的纺织品包括天然纺织材料和合成纺织材料。可用于本发明的天然纺织材料可以是棉、毛、麻、甲壳胺和丝, 优选为棉, 例如纱布、纱线、全棉无纺布等。可用于本发明的合成纺织材料是指合成纤维, 即一种人造纤维, 包括但并不局限于粘胶、聚酯、尼龙、人造丝以及醋酯纤维等, 可以单独使用其中的一种, 也可以使用上述产品的混纺织品,可以是织物形式, 也可以是纤维或纱线形式。本发明所用的纺织品可以是针织物、机织物、无纺织物或纱线。

在本发明方法中,用 H₄A₈₂O₆ 溶液浸渍、淋洗、喷射或涂敷纺织品。所用的方法是本领域常规的方法。然后使润湿的纺织品干燥。用 H₄A₈₂O₆ 溶液浸渍、淋洗、喷射或涂敷纺织品的时间,根据纺织品类型的不同而不同。例如,如果是吸水性好的全棉纺织品,其浸渍时间可以很短,仅 1 秒钟即可,而对于粘胶等吸水性差的合成纤维,浸渍时间则要长些,可以是 30 秒以上。干燥的方法可以采用本领域常的方法,一般在 50-250℃下干燥,也可以直接用日光照射或用紫外线辐照。

用本发明方法可以通过控制高价银离子溶液的银离子浓度来控制纺织品的银含量。由本发明方法所得纺织品的银含量可高达120μg/cm²。具体的银含量还取决于纺织品的类型,例如取决于织物编织的松紧度,或是否是天然织物还是合成织物。

实施例

以下通过实施例具体说明本发明。

25 实施例 1

按照 CN1214867A 的方法制备 $H_4Ag_2O_6$ 溶液,使得到的溶液中的银离子浓度为 1000ppm。在室温下,取一块 $38g/m^2$ 全棉无纺布,使之浸于上述溶液中 5 分钟后取出,然后在 50 ℃下干燥该含银全棉无纺布。测得全棉无纺布上的银含量为 $36.5~\mu g/cm^2$ 。

30

实施例 2

PCT/CN2004/001050

按照与实施例 1 相同的方法制备含银全棉无纺布,不同的是 H₄Ag₂O₆溶液的浓度为 3000 ppm。测得全棉无纺布上的银含量为 75.8 ug/cm².

实施例 3

按照与实施例 1 相同的方法制备含银全棉无纺布,不同的是 H₄Ag₂O₆溶液的浓度为 4000 ppm。测得全棉无纺布上的银含量为 86.8 $\mu g/cm^2$.

实施例 4 10

按照 CN1149389A 的方法制备 H4Ag2O6溶液,使得到的溶液中的 银离子浓度为 500ppm。在室温下,取一块全棉无纺布,使之浸于上述 溶液中 30 秒钟后取出, 然后在 50℃下干燥该含银全棉无纺布。测得全 棉无纺布上的银含量为 $16.7\mu g/cm^2$ 。

15

实施例 5

按照 CN1149389A 的方法制备 H4Ag2O6 溶液,使得到的溶液中的 银离子浓度为 500ppm。在室温下,取一块全棉无纺布,用上述溶液淋 洗 1 分钟后取出, 然后在 50℃下干燥该含银全棉无纺布。测得全棉无 纺布上的银含量为 $17.0 \, \mu g/cm^2$ 。

实施例 6

按照 CN1149389A 的方法制备 H₄Ag₂O₆溶液,使得到的溶液中的 银离子浓度为 500ppm。在室温下,取一块全棉无纺布,用上述溶液淋 洗 5 分钟后取出,然后在 50℃下干燥该含银全棉无纺布。测得全棉无 纺布上的银含量为 17.6 μg/cm²。

实施例 7-9

按照与实施例 4 相同的方法制备实施例 7-9 的含银全棉无纺布,不 同的是 H₄Ag₂O₆ 溶液的浓度为 50 ppm。全棉无纺布浸渍时间分别为 30 秒、1 分钟和 5 分钟。测得全棉无纺布上的银含量分别为 $4.8 \, \mu g/cm^2$ 、

 $5.1 \, \mu g/cm^2$, $5.5 \, \mu g/cm^2$.

实施例 10-11

按照与实施例 1 相同的方法制备实施例 10-11 的含银全棉无纺布,不同的是 $H_4Ag_2O_6$ 溶液的浓度为 20 ppm。全棉无纺布浸渍时间分别为 1 分钟和 5 分钟。测得全棉无纺布上的银含量分别为 2.3 $\mu g/cm^2$ 、2.6 $\mu g/cm^2$ 。

实施例 12

10 按照 CN1149389A 的方法制备 H₄Ag₂O₆溶液,稀释使溶液中的银离子浓度为 500pm。在室温下,取一块粘胶无纺布,在溶液中浸泡 1分钟后取出,经挤压后,在 170°干燥烘干得到含银粘胶无纺布,其含银量为 18.2 μg/cm²。

15 实施例 13

与实施例 5 相同,以粘胶/PET 混纺无纺布代智全粘胶无纺布,所 得含银粘混纺无纺布含银量为 18.9 μg/cm²。

实施例 14

20 与实施例 5 相同,以纱布代替全棉光纺布,所得含银纱布银含量 为 8.5 μg/cm²。

实施例 15

与实施例 5 相同,取一块全棉无纺布,在溶液中浸泡 1 分钟取出, 25 经挤压后,光照干燥 4 小时,其含银量为 16.1 μg/cm²。

实验例

用实施例 1-12 的样品和空白样品按照 AATCC 试验方法 100-1999 进行抑菌率的实验。检测用细菌为金黄色葡萄球菌。抑菌率的计算方法如下:

抑菌率=「(C-A)/C]×100%

其中: A 表示含药样品接种后培养 24 小时后的细菌数: C 表示空白样品接种后"0"接触时间的活菌数。

棉空白对照样品接种后培养 24 小时的活菌数为 4.5 x 10⁸ 个,接种 "0"接触时间的活菌数为 6.8 x 10⁷ 个,前者是后者的 6.6 倍。表 1 给 出了本发明实验结果。

表 1

样品	溶液浓度 ppm	浸渍时间	每块样品活團 数	24 小时抑菌率
棉空白"0"接触			6.8×10^7	
棉空白培养 24 小时			4.5 x 10 ⁸	
实施例 1	1000	5 分	36000	99.95%
实施例 2	3000	5分	8000	99.99%
实施例 3	4000	5分	346000	99.49%
实施例 4	500	30 秒	1420000	97.91%
实施例 5	500	1分	60000	99.91%
实施例 6	500	5 分	0 '	100%
实施例 7	50	30 秒	110000	99.84%
实施例 8	50	1分	686000	98.99%
实施例 9	50	5分	0	100%
实施例 10	20	1分	4000	>99.99%
实施例 11	20	5分	22000	99.97%
实施例 12	500	1分	97000	99.65%
实施例 13	500	1分	4000	99.99%
实施例 14	500	1分	4000	99.99%
实施例 15	500	1分	4000	99.99%

从实验结果可以看出,由本发明方法生产的含银抗菌织物具有良好 10 的抗菌性能。由此可以得出结论,用本发明方法可以生产出含银抗菌 纺织品。

权利要求

- 1、H₄Ag₂O₆溶液在制造含银抗菌纺织品中的应用。
- 5 2、如权利要求1所述的应用,其特征在于所述纺织品是针织物、机织物、无纺织物或纱线或网膜。
 - 3、如权利要求 1 所述的应用,其特征在于所述纺织品是天然纺织品、 合成纺织品或它们的混合物。
 - 4、如权利要求 3 所述的应用,其特征在于所述天然纺织品是棉、毛、麻、丝、甲壳胺或其混纺织品,所述合成纺织品包括聚酯、尼龙、聚 乙烯以及醋酯纤维或它们的混纺织品。
- 15 5、如权利要求 1 所述的应用, 其特征在于所述纺织品是金棉无纺布。
 - 6、如权利要求1所述的应用,其特征在于所述纺织品是纱布。
 - 7、如权利要求1所述的应用,其特征在于所述纺织品是纱线。
 - 8、如权利要求1所述的应用, 其特征在于所述纺织品是网膜。
 - 9、一种制造含银纺织品的方法,该方法包括:
 - 1) 制备得到含 H₄Ag₂O₆ 的溶液;
 - 2) 用所得到的 H4Ag2O6 溶液浸渍、淋洗、喷射或涂敷纺织品;和
 - 3)干燥该湿纺织品。
 - 10、如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于所述 H₄Ag₂O6 溶液的浓度为 1-5000ppm。
 - 11、如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于所述干燥烘干温度为 50℃ -250℃, 时间为 2 分钟-30 分钟。

10

20

25

ŏ

- 12、如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于可以采用日光或紫外线照射进行干燥。
- 5 13、如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于所述纺织品是针织物、机织物、无纺织物、纱线或网膜。
 - 14、如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于所述纺织品是天然纺织品、合成纺织品或它们的混合物。

10

- 15、如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述天然纺织品是棉、毛、麻、丝或其混纺织品; 所述合成纺织品包括粘胶、聚酯、尼龙、聚乙烯以及醋酯纤维或它们的混纺织品。
- 15 16、如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于所述纺织品是全棉无纺布。
 - 17、如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于所述纺织品是纱布。
 - 18、如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于所述纺织品是纱线。

20

- 19、如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于所述纺织品是网膜。
- 20、一种用权利要求 8 所述的方法制造的含银抗菌纺织品。

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/CN2004/001050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
	11/63 A01N59/16	
According to International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system follower	d by classification symbols)	
IPC7 D	OGM AOIN	
Decumentation scarched other than minimum documentation to t	he extent that such documents are included	in the fields senrelied
Electronic data base consulted during the international search (na		
CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC,PAI,CA 茵.		
autibiosis, autibacteri+, sterili+, disinfect, deodor+, mi	erobiocide, antimicrobial, sliver, argentu	mtri4Ng2Ou,Ag
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category* Citation of document, with indication, where		Relevant to claim No. I-8
	CN1214867A (ЛАNG RUADE) 28. Арт. 1999, the whole document	
CN1149389A (SHENHUA ENTERPRISE CO LI		1-19
	CIVIO20437 (STATIO STATIONS 25.1 35.1 55.7 Find whole declared.	
		1-20
JP2000248463A (CATALYSTS & CHEM IND C	O LTD) 12.Sep.2000,the whole document	1-20
Further documents are listed in the continuation of Box C.	See potent family annex.	
		lana atlana filina dala
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the if or priority date and not in conflict to	
considered to be of particular relevance	cited to understand the principle o	r theory underlying the
"B" curlier application or putent but published on or after the	invention "X" document of particular relevance;	the claimed invention
international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or	cannot be considered novel or cunnot	be considered to involve
which is cited to establish the publication date of another	an inventive step when the docume "Y" document of particular relevance;	
citation or other special reason (as specified)	cennot be considered to involve an	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	document is combined with one or documents, such combination being	
"P" document published prior to the international filing date	akilled in the art	5 corrous to a person
but later than the priority date claimed	"&" document member of the same pat	ent family
Date of the actual completion of the international search 06.Jan.2005	Date of mailing of the international search	2 • 2 0 0 5)
ame and mailing address of the ISA/	Authorized officer	- 44 Y V 60/
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Heidien District, 100088 Beijing, China	ShireLim	
acsimile No. 86-10-62019451	Telephone No. 86-10-62085658	.!t .!

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

International application No.

mioritiation on pateix variety mornocis		indus	PCT/CN2004/001050	
Patent document cited in research report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
CN1214867A	26.4.1999	попс		
CN1149389A	14.5.1997.	None		
CN1082645A	23.2.1994	None		
USG436420B1	20.8.2002	EP1246530A1	9.10.2002	
		WO0149115A1	12.7.2001	
		AU200126276A	16.7.2001	
.ГР2000248463.A	12.9.2000	none		

Form PCT/ISA /210 (patent family snnox) (January 2004)

	国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2004/001050
A. 主题的分		M11/83 A01N59/16	
按照回际专	利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和		
B. 检索领域			•
检索的最低阻	型度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC7 I	006M A01N		
包含在检索包	烦域中的除缴低限度文献以外的检索文献		
CNPAT,	r查阅的电子数据阵(数据库的名称,和使 CNKI,WPI,EPODOC,PAI,CA	纺织、织物、纤维、H	4Ag2O6,Ag
类型*	引用文件,必要时,	指明和关的宏	—————————————————————————————————————
x	CN1214867A (海华德) 28.4 月 1999,		1-8
A.	CN1149389A(陜西深华企业有限货任		
A.	CN1082645A(蒋建华)23.2 月 1994,		1-20
A	US6436420B1 (MARANTECH HOLDI)		
4.	JP2000248463A(舢燦化成工业株式会)		
「 其余文·	件在 C 栏的线页中列出。		(4)
"引用文件的是 "A"认为不特别 "B"在则时中的 "E"可能对优外 引用文件的 用的文件 "O"涉及口头公		型解发明之观论成"X"特别相关的文件, 发明不是新颖的或 "Y"特别相关的文件。	日之后公布,与申讷不相抵触,但为了 原理的在后文件: 单独考虑该文件,认定要求保护的 以不具有创造惊 当该文件与另一篇或者多简该数文件 3对于本领域数术人员为显而易见时,
际检索实际完	E成的日期 06.01 月 2005		и 5 (<u>1 7 · 0</u> 2 · 2 0 0 5)
华人民共和 四北京市施淀图	P国園家知识产权局(ISA/CN) 《朔门桥四土城路 6 号 100088	受权官员	(4)
英号。 (86-10)62019451	电话号码: (86-10)620	<u> </u>

PCT/ISA/210 奖(前 2 页)(2004 年 1 月)

· ·	国际检索报告 关于河族专利的信息	四际申请	FG CT/CN2004/001050
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1214867A	28.4.1999	先	
CN1149389A	14.5.1997	无	
CN1082645A	23.2.1994	无	
US6436420B1	20.8.2002	EP1246530A1	9.10.2002
		WO0149115A1	12,7,2001
		AU200)26276A	16.7.2001
JP2000248463A	12.9.2000	无	
		•	
			ı
	•		
	•		
		•	
	•		

PCT/ISA/210 表(同族专利附件)(2004 年 1 月)